

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-138511

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 11/00

11/02

識別記号

P S Z

P T F

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平5-312555

(22) 出願日 平成5年(1993)11月18日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 小西 昭子

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 永井 希世文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 三好 康雄

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

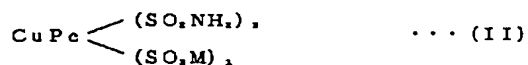
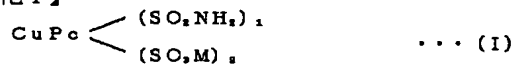
(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インク

(57) 【要約】

【目的】 特に耐水性にすぐれ、速乾性で紙種による色調変化や滲みの少ないインクジェット記録用インクを提供する。

【構成】 水溶性染料として下記一般式 (I) (II) 及び (III) のうちの少なくとも2種の化合物からなる混合物を含み、その混合物のスルホンアミド基の数とスルホン酸基の数が一定範囲となるものを用いる。

【化1】



(但し、CuPcは銅フタロシアニン環、Mは対イオンでアルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム又はアルカノールアミンを示す。)

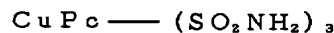
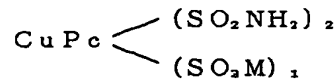
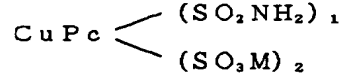
1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性染料と少なくとも1種の湿潤剤と少なくとも1種の界面活性剤を含むインクジェット記録用インクにおいて、該水溶性染料として下記一般式

(I)、(II)及び(III)で表わされる化合物の\*



\*うち少なくとも2種の化合物からなる混合物を含み、その混合物のスルホンアミド基とスルホン酸基との数は1:1乃至5:1の割合となるものを用いることを特徴とするインクジェット記録用インク。

【化1】

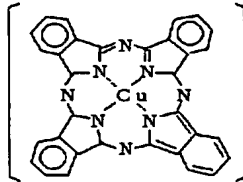
... (I)

... (II)

... (III)

(式中、CuPcは下記式(IV)の銅フタロシアニン環

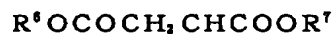
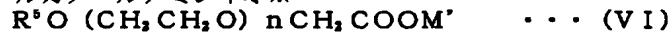
【化2】



... (IV)

を表わし、またMは対イオンでアルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表わす。)

【請求項2】 前記一般式(I)または(II)で表わされる化合物の対イオンMがナトリウム、リチウム及び/又は下記一般式(V)で表わされる第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンイオ※



... (VII)

(式中、R<sup>5</sup>は炭素数13~14の直鎖あるいは分岐したアルキル基、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は炭素数5~7の直鎖あるいは分岐したアルキル基、M'は対イオンでアルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表わし、nは3~12の整数である。)

【請求項4】 前記一般式(VI)または(VII)で表わされる界面活性剤のカルボン酸基またはスルホン酸基の対イオンM'がナトリウム、リチウム及び/又は第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンイオンである請求項1、2又は3記載のインクジェット記録用インク。

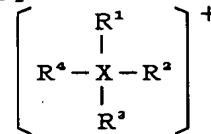
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、インクジェット記録用インクに関し、詳しくは、特に耐水性、耐光性及び色調に優れ、さらに吐出安定性、保存安定性にも優れ、かつ

※ンである請求項1記載のインクジェット記録用インク。

【化3】



... (V)

20

(式中、Xは窒素またはリン、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシル基またはハロゲン化アルキル基を表わす。)

【請求項3】 前記界面活性剤が下記一般式(VI)で表わされるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、または下記一般式(VII)で表わされるジアルキルスルホコハク酸塩である請求項1記載のインクジェット記録用インク。

速乾性で滲みのない高印字品質を示す水性青色インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式において、長期に亘って良好な印字記録を行なうためには、使用する水性インク組成物が以下の条件を満たすことが必要である。

(1) インクの噴射特性が優れていること。そのためには、液滴発生方法や液滴飛翔制御方法に応じたインク特性としてインクの粘度、表面張力、比伝導度及び密度が適当な範囲に含まれていること。

(2) 保存性に優れていること。そのためには、長期間の保存、連続使用あるいは記録休止中に化学変化によりインク組成物の析出を生じてノズルが詰まったり、インク物性が変化しないこと。

(3) 印字記録された画像は、十分にコントラストが高く、滲みのない鮮明画像であること。

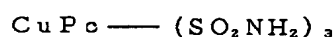
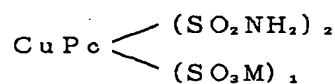
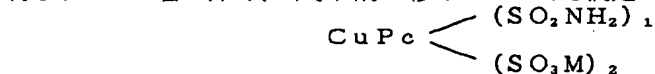
(4) 印字された記録画像の乾燥が速いこと。

(5) 印字記録された画像は、その耐水性、耐光性等の保存がよく、かつ、耐摩耗性に富むこと。

【0003】このような要求を満足するため、これまでインクジェット記録等に用いられるインクとして数多くの提案がなされているが、上記の諸条件全てを十分に満足するインクはいまだ得られていないのが現状である。これは主として、インクを構成する組成物中の染料に起因するものが多い。例えば、染料濃度の高い方がコントラストの高い鮮明な印字画像が得られるが、染料濃度を

上げるためには染料の溶解安定性が高いことが必要である。しかし、その染料の溶解安定性はインクの保存安定性及び吐出安定性に大きく影響を与えることが知られている。

【0004】通常のインク組成物は、基本的には染料、湿潤剤と言われる多価アルコールまたはエーテル類、及び水により構成されるものである。染料としては酸性染料、直接染料、塩基性染料等があるが、塩基性染料は安全性及びその保存安定性の面で難点があり、インクジェット記録用インクとしてはあまり用いられず、主に直接染料、酸性染料が用いられている。例えば、青色インクの場合には直接染料としてはC. I ダイレクトブルー



(式中、CuPcは下記式(IV)の銅フタロシアニン環

【化2】

\* できる特性は得られていない。

【0005】また、印字画像の乾燥性には界面活性剤が大きく影響する。界面活性剤の役割としては、インクの表面張力を下げることによりインクの紙への浸透性を高める効果があり、それによって乾燥速度を速めることができる。特開昭55-29546号公報では、界面活性剤が紙等へ浸透する性質を利用して見かけ上の乾燥性を上げているが、この処方では紙種によっては著しく滲むという欠点があった。特開昭58-6752号公報には、アセチレン結合を有するエチレンオキシド付加体を界面活性剤として用いることにより、浸透性を向上させ滲みの少ない速乾性インクが開示されているが、この界面活性剤は同時に使用する染料によっては相互作用のため乾燥性が向上しないといった問題がある。また、特開昭60-23793号公報によると、界面活性剤としてジアルキルスルホコハク酸を添加すると乾燥性が向上し画質劣化も少なくなるとしているが、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムやジヘキシルスルホコハク酸ナトリウム等では紙によって画素径が著しく異なったり、アルカリ側では活性剤が分解して保存時に活性効果が劣化する等の問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の欠点を全て解消した水性インク組成物、特に耐水性に優れ、速乾性で紙種による色調変化や滲みの少ない安定なインクジェット記録用水性青色インク組成物を提供するものである。

【0007】

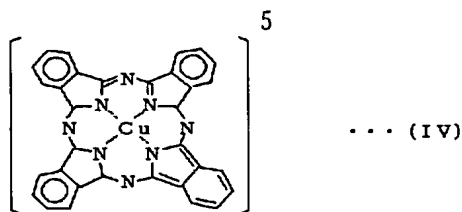
【課題を解決するための手段】本発明のインクジェット記録用インクは、水溶性染料と少なくとも1種の湿潤剤と少なくとも1種の界面活性剤とを含むインクジェット記録用インクにおいて、該水溶性染料として下記一般式(I)、(II)及び(III)で表わされる化合物のうち少なくとも2種の化合物からなる混合物を含み、その混合物のスルホンアミド基とスルホン酸基との数が1:1乃至5:1の割合になるものを用いることを特徴としている。

【化1】

... (I)

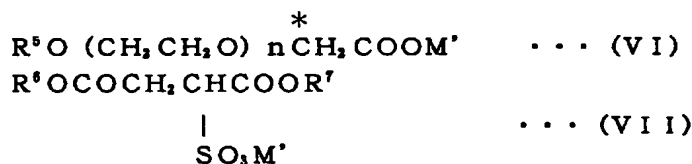
... (II)

... (III)



を表わし、またMは対イオンでアルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表わす。)

【0008】本発明のインクジェット記録用インクにおいては、前記の一般式（I）または（II）の化合物の対イオンMがナトリウム、リチウム及び／または下記一般式（V）で示される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンイオンであるのが望ましい。

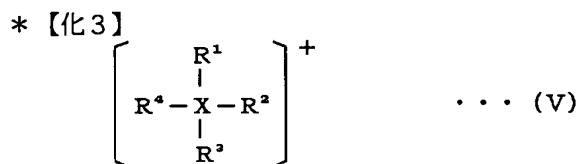


(式中、 $R^5$ は炭素数13～14の直鎖あるいは分岐したアルキル基、 $R^6$ 及び $R^7$ は炭素数5～7の直鎖あるいは分岐したアルキル基、 $M'$ は対イオンでアルカリ金属、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンを表わし、 $n$ は3～12の整数である。)

【0010】さらにまた、本発明のインクジェット記録用インクにおいては、前記式(VI)または式(VII)で示される界面活性剤のカルボン酸基またはスルホン酸基の対イオンM'がナトリウム、リチウム及び/又は第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンイオンであるのが望ましい。

【0011】即ち本発明は、インクジェット記録用水性青色インク組成物、特に吐出安定性、保存安定性に優れ、かつ高印字品質を示す水性青色インク組成物に関するもので、第1には特性の異なる青色の染料を混合することで耐候性、特に耐水性に優れ、速乾性で紙種による色調変化や滲みのない高品位な画質を与える水性インク組成物を提示し、第2には前記染料の吐出安定性及び保存安定性を得るための化合物（一般式（I）、（II）及び（III）で表わされた化合物）を提示し、第3には前記染料を用いた水性インク組成物において、紙への浸透性を上げることで記録画像の記録速度をより速め、かつ、普通紙一般に対して滲みの少ない高品位な画質を得るために添加される界面活性剤の構造を提示し、第4には前記インク組成物の浸透性を上げ、かつ、画質劣化の少ない画像が得られる界面活性剤の態様を提示する。

【0012】以下に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、水溶性染料と１種ないし数種の多価アルコールと界面活性剤とを含むインク水溶性染料として、前記一般式（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ）で表わされた化



(式中、Xは窒素またはリン、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 又は $R^4$ は炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシル基またはハロゲン化アルキル基を表わす。)

【0009】また、本発明のインクジェット記録用インクにおいては、界面活性剤が下記一般式（V I）で表わされるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、または下記一般式（V I I）で表わされるジアルキルスルホコハク酸塩であるのが望ましい。

20 合物のうち少なくとも2種を同時に含み、その混合物のスルホンアミド基の数とスルホン酸基との数を1：1から5：1の割合にすることで、耐水性、耐候性に優れ、紙種による色調変化や滲みが少なく、かつ、乾燥性にも優れた水性インク組成物が得られる。

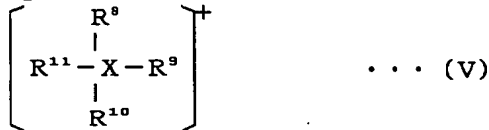
【0013】一般式(I I I)で表わされる化合物は、耐候性などの特性において一般式(I)で表わされた化合物よりも優れているが、溶解性が悪いためにインクの長期保存性が低下するという性質を有する。逆に、一般式(I)で表わされた化合物は溶解性は高いが、耐水性、耐候性及び色調等の点で劣る。一般式(I I)で表わされた化合物は、一般式(I)と一般式(I I I)とで表わされた化合物の中間の特性を示す。そこで、この3種の化合物の中から、少なくとも2種の化合物を混合させ、その混合物のスルホンアミド基の数とスルホン酸基との割合を1:1乃至5:1の割合にすることで、耐候性、特に耐水性に優れ、紙種による色調変化や滲みも少なく、速乾性で、かつ、保存性にも優れた水性インク組成物を提供することが可能となった。スルホンアミド基の数とスルホン酸基との割合が5:1よりも大きい場合には、染料の溶解性が低下するためにインクの保存安定性が悪くなり、また、この割合が1:1よりも小さい場合には、耐候性及び色調が悪くなる。本発明の組成によれば、耐候性、特に耐水性に優れ、紙種による色調変化や滲みも少なく、乾燥性にも優れた水性インクを提供することが可能である。

【0014】本発明ではさらに、染料の対イオンを工夫したり、湿潤剤として多価アルコールを加えたりすることで、インクの保存安定性及び吐出安定性も、より向上された特性を示すインクが得られる。また、印字画像の乾燥性をより向上させ、かつ、滲みのない高品位な画質

を得るために、添加する界面活性剤を特定することで充分な特性を示すインクを得ることができる。上記染料化合物において、優れた溶解安定性、吐出安定性及び良好な印字画像を得るための対イオンMはナトリウム、リチウム及び／または前記一般式(V)で示される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンイオンである。

【0015】次に、界面活性剤として用いられるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩及びジアルキルスルホコハク酸塩は、前記一般式(VI)または(VII)で表わされるものであるが、この時R<sup>5</sup>は炭素数が13のものが好ましい。またn=3のものが最も好ましい。R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は炭素数が5または7のものが好ましい。ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩のカルボン酸基、あるいはジアルキルスルホン酸基の対イオンMはナトリウム、リチウム及び／又は下記式(VIII)で示される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンイオンである場合に優れた溶解安定性、吐出安定性及び良好な印字画像が得られる。

【化4】



(式中、Xは窒素またはリン、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は炭素数1~4のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、ハロゲン化アルキル基または水素を表わす。) 上記

ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩あるいはジアルキルスルホコハク酸塩はインクの表面張力を下げ、インクの紙への浸透性を上げることによって、印字画像の乾燥性を速めるために添加されるものであり、その添加量はインクの表面張力が通常50mN/m以下になるように調整され、水性インク組成物全量に対して0.01~3.0重量%が好ましい。前記界面活性剤の添加量は、0.01重量%よりも少ないと動的表面張力が高いため乾燥性が悪く、逆に3.0重量%よりも多いと保存時に界面活性剤の析出等が生じる。また、ジアルキルスルホコハク酸塩は、アルカリ側で放置すると分解するという問題があるため、通常pHを調整して用いられる。上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩は、具体的にはニッコールECTシリーズ(日本サーファクタント社製)等として入手できる。また、ジアルキルスルホコハク酸塩はエアロゾールOB-70(東邦化学社製)、エアロゾールMA-80、AY-100(三井サイアナミド社製)等として入手できる。

【0016】本発明で用いる染料及び界面活性剤のスルホン基あるいはカルボン酸基をアルカリ塩とするには、インク調製時にこれらを水に溶解する際、所望のアルカリイオンを含んだアルカリ水酸化物を添加することにより容易に行える。例えば、リチウム塩の場合は水酸化リチウムを添加することにより行なえ、式(V)または(VII)の第4級アンモニウム、ホスホニウム、アルカノールアミン陽イオンに関しては、具体的に以下の表1に示す水酸化物を添加することにより行なわれる。

【0017】

【表1】

9

10

No.	構造式	No.	構造式
1	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+ \text{OH}^-$	5	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \end{array} \right]^+ \text{OH}^-$
2	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{OH}^-$	6	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{H}_9\text{C}_4-\text{N}-\text{C}_4\text{H}_9 \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right]^+ \text{OH}^-$
3	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right]^+ \text{OH}^-$	7	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{P}-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]^+ \text{OH}^-$
4	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{C}_3\text{H}_7 \\   \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \right]^+ \text{OH}^-$	8	$\left[ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{P}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} \right]^+ \text{OH}^-$

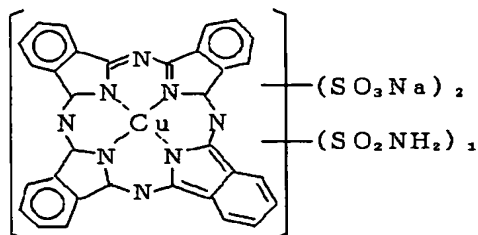
【0018】なお、本発明において、染料あるいは界面活性剤の対イオンがすべてナトリウム、リチウム及び／または前記の式(V)あるいは(VII)で表わされる化合物である必要はなく、他のアルカリイオンと混合することもできる。好ましい他の対イオンとしてはトリエタノールアミン等である。ナトリウム、リチウム及び／または前記一般式(V)あるいは(VII)の化合物によるイオンの量としては、染料あるいは界面活性剤のユ

ニットモル数に対して30%以上、より好ましくは60%以上となるように添加されることが好ましい。

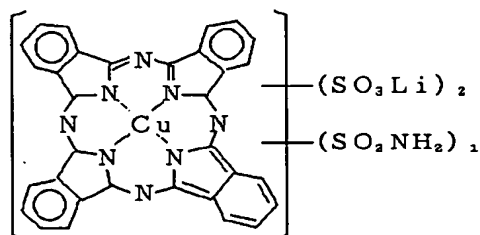
【0019】表2-(1)～表2-(3)に本発明で用いられる染料、表3に本発明で用いられる界面活性剤の具体例を示すが、本発明はそれに限定されるものではない。

【0020】

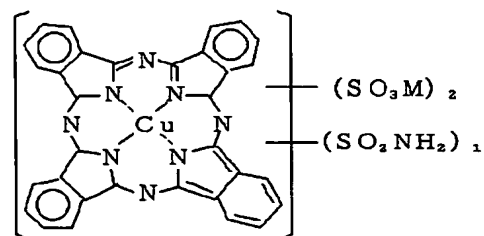
【表2-(1)】

11  
I-1

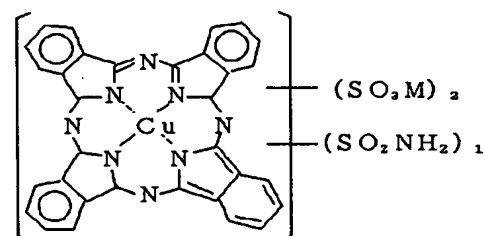
I-2



I-3

[M : N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

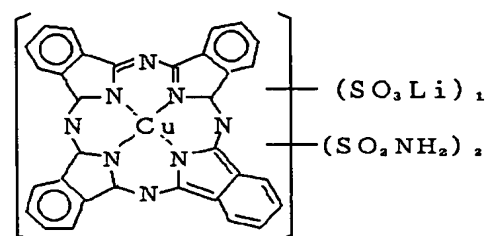
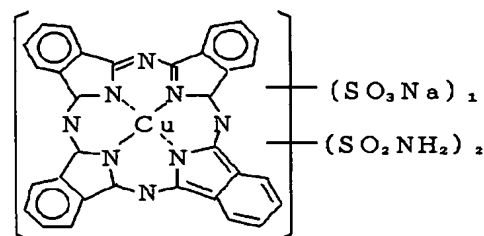
I-4

[M : HN(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>3</sub>]

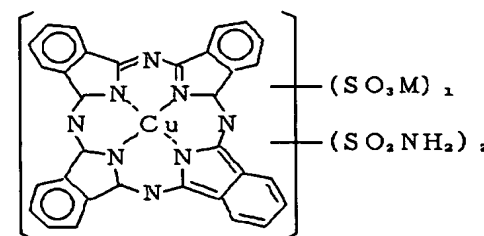
【0021】

\* \* 【表2-(2)】  
II-2

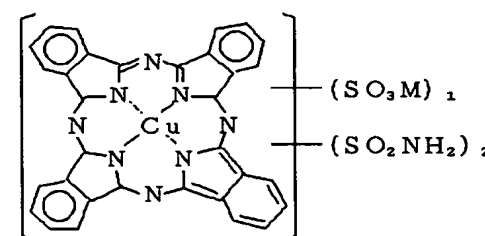
II-1



II-3

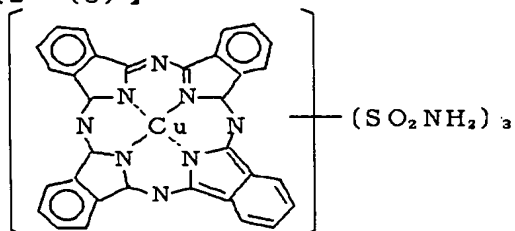
[M : N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

II-4

[M : HN(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>3</sub>]

【0022】

【表2-(3)】



【0023】

【表3】

	化合物 No.	化 学 式
本 発 明 で 用 い ら れ る 化 合 物	1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2\text{COONa}$
	2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{CH}_2\text{COONa}$
	3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2\text{COOLi}$
	4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{CH}_2\text{COOLi}$
	5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\underset{\text{CH}_3}{\text{CHO}}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{CH}_2\text{COOM}$ [M: HN(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH) <sub>2</sub> ]
	6	$\begin{array}{l} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \end{array} \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2\text{COONa}$
	7	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCHOCOCOCH}_2\text{CHCOOCHCH}(\text{CH}_3)_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \qquad \qquad \text{SO}_3\text{Na} \qquad \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
	8	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHOCOCOCH}_2\text{CHCOOCHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{SO}_3\text{Na} \qquad \text{CH}_3 \end{array}$
	9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOCOCOCH}_2\text{CHCOOCH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{SO}_3\text{Li} \qquad \text{CH}_3 \end{array}$
	10	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$
比 較 化 合 物	11	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2\text{COOK}$
	12	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_2\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{SO}_3\text{M} \end{array}$ [M: NH <sub>4</sub> ]

【0024】本発明のインクは水を液媒体として使用するものであるが、インクを所望の物性にするため、もしくはインクの乾燥を防止するために、また、本発明で用いられる化合物の溶解安定性を向上する等の目的で添加される浸透剤としては、次のようなものが挙げられる。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセロール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価アル

40 コール類：エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類：エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類：N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、ε-カブ

50



ロラクタム、γ-ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物：ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類：モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類：ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物：プロピレンカーボネート：炭酸エチレン等である。これらの溶媒は、水とともに単独もしくは複合して用いられる。

【0025】これらの中で特に好ましいものはジエチレングリコール、チオジエタノール、ポリエチレングリコール200～600、トリエチレングリコール、グリセロール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、ペトリオール、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドンであり、これらを用いることにより本発明に係る化合物の高い溶解性と水分蒸発による噴射特性不良の防止に対して優れた効果が得られる。

【0026】また、表面張力を調整する目的で、本発明で使用する界面活性剤の他に添加される浸透剤としては、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールクロロフェニルエーテル等の多価アルコールのアルキル及びアリールエーテル類、フッ素系界面活性剤、アセチレン系界面活性剤、エタノール、

2-プロパノール等の低級アルコール類が挙げられるが、特に好ましいのはジエチレングリコールモノブチルエーテルである。

【0027】本発明のインクには前記の着色剤、溶媒、界面活性剤などの他に従来より知られている添加剤を加えることができる。例えば、防腐防霉剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等が本発明に使用できる。防錆剤としては、例えば酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等がある。その他目的に応じて水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤を添加することができる。

【0028】

【実施例】次に実施例及び比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。

【0029】実施例1～18、比較例1～10

表4-(1)から表4-(4)までに示すような組成で処方したインク組成物を室温中で攪拌溶解し、これを0.22μmのテフロンフィルターにて濾過し、さらに30分程度の脱気を行ってシアンインク種1～28を調製した。なお、表中の添加量の数値はすべて重量%である。

【0030】

【表4-(1)】

10

20

	インク種	染 料		界面活性剤		湿 潤 剤		純水
		化合物	添加量	化合物	添加量	化合物	添加量	
実施例 1	1	I-1 II-1	1.0 1.0	No. 1	1.0	ジエチレングリ コール  グリセリン	8.0  5.0	残
実施例 2	2	I-2 II-4	1.0 1.0	No. 8	1.0	N-メチル-2 -ピロリドン 1,5-ペンタ ンジオール	5.0  8.0	残
実施例 3	3	I-4 II-1	1.0 1.0	No. 7	1.0	プロピレングリ コール 1,2,6-ヘキサ ントリオール	8.0  8.0	残
実施例 4	4	I-1 III-1	1.0 0.5	No. 5	1.0	ジエチレングリ コールモノブチ ルエーテル グリセリン	8.0 5.0	残
実施例 5	5	I-1 II-1 III-1	0.5 0.5 0.5	No. 6	1.0	1,2,6-ヘキサ ントリオール N-ヒドロキシ エチル-2-ピ	8.0 8.0	残
実施例 6	6	I-2 II-4 III-1	0.5 0.5 0.5	No. 10	1.0	1,5-ペンタ ンジオール ジエチレングリ コール	8.0 8.0	残
実施例 7	7	I-4 II-1 III-1	0.5 0.5 1.0	No. 1	1.0	N-メチル-2 -ピロリドン グリセリン	8.0 8.0	残
実施例 8	8	I-3 II-3 III-1	0.5 0.5 1.0	No. 8	1.0	ジエチレングリ コール 1,2,6-ヘキサ ントリオール	8.0 8.0	残

	インク種	染 料		界面活性剤		湿 潤 剤		純水
		化合物	添加量	化合物	添加量	化合物	添加量	
実施例 9	9	I-1 II-2 III-1	0.3 0.3 1.0	No. 5	1.0	1,5-ペンタ ンジオール  グリセリン	8.0  5.0	残
実施例 10	10	I-2 II-4 III-1	0.3 0.3 1.0	No. 6	1.0	ジエチレングリ コールモノブチ ルエーテル N-メチル-2 -ピロリドン	8.0  8.0	残
実施例 11	11	I-4 II-2 III-1	0.3 0.3 1.0	No. 7	1.0	トリエチレング リコール 1,2,6-ヘキサ ントリオール	8.0  8.0	残
実施例 12	12	II-1 III-1	0.8 0.8	No. 10	1.0	ジエチレングリ コール  グリセリン	8.0  5.0	残
実施例 13	13	II-2 III-1	0.8 0.8	No. 1	1.0	N-メチル-2 -ピロリドン 1,5-ペンタ ンジオール	8.0  8.0	残
実施例 14	14	II-4 III-1	0.8 0.8	No. 7	1.0	プロピレングリ コール 1,2,6-ヘキサ ントリオール	8.0  8.0	残
実施例 15	15	I-1 III-1	0.5 1.5	No. 10	1.0	ジエチレングリ コール  グリセリン	8.0  5.0	残

	インク種	染料		界面活性剤		潤滑剤		純水
		化合物	添加量	化合物	添加量	化合物	添加量	
実施例 16	16	I-2 III-1	0.5 1.5	No. 1	1.0	1,5-ペンタンジオール N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	8.0 8.0	残
実施例 17	17	I-4 III-1	0.5 1.5	エアロゾールMA80 (三井サイアミド社製)	1.0	トリエチレングリコール グリセリン	8.0 5.0	残
実施例 18	18	I-1 II-2 III-1	0.3 0.3 1.2	ECTD-3NE X (日本サーフアクタント社製)	1.0	N-メチル-2-ピロリドン 1,2,6-ヘキサントリオール	5.0 8.0	残
比較例 1	19	I-1 II-1	1.0 0.5	No. 1	1.0	ジエチレングリコール グリセリン	8.0 5.0	残
比較例 2	20	I-2 III-1	1.5 0.3	なし		1,2,6-ヘキサントリオール 1,5-ペンタンジオール	8.0 8.0	残
比較例 3	21	アシッドブルー-9	1.5	No. 10	1.0	ジエチレングリコールモノブチルエーテル N-メチル-2-ピロリドン	10.0 5.0	残
比較例 4	22	II-4 III-1	0.5 1.0	なし		トリエチレングリコール グリセリン	8.0 5.0	残

	インク種	染料		界面活性剤		溶剤		純水
		化合物	添加量	化合物	添加量	化合物	添加量	
比較例 5	23	II-2 III-1	0.5 1.5	No. 7	1.0	プロピレングリ コール N-ヒドロキシ エチル-2-ピ ロリドン	8.0 5.0	残
比較例 6	24	I-1 II-1 III-1	0.5 0.5 0.5	サーフィ ノール 4 88 (日光 ケミカル ズ社製)	2.0	ジエチレングリ コール グリセリン	8.0 5.0	残
比較例 7	25	ダイレ クトブ ル— 96	1.5	No. 1	1.0	ジエチレングリ コール グリセリン	8.0 5.0	残
比較例 8	26	アシッ ドフル — 249	1.5	No. 10	1.0	ジエチレングリ コール グリセリン	8.0 5.0	残
比較例 9	27	I-1 II-1 III-1	0.5 0.5 0.5	No. 11	1.0	ジエチレングリ コール グリセリン	8.0 5.0	残
比較例 10	28	I-1 II-2 III-1	0.5 0.5 0.5	No. 12	1.0	ジエチレングリ コール グリセリン	8.0 5.0	残

【0034】続いて、これら実施例1～18及び比較例1～10について下記の試験を行った。

(1) 画像の鮮明性

図1に示したサーマルインクジェット方式の300dpiノズルを有するインクジェットプリンタ、及び図2に示した積層PZTを液室流路の加圧に使用した300dpiのノズルを有するインクジェットプリンタにて印字\*

＊を行い、画像滲み、色調、濃度を目視により総合的に判断し、○は良好、×は不良とした。印字用紙としては市販の再生紙、上質紙及びボンド紙の3紙を用いた。

(2) 画像の耐水性

印字した画像サンプルを30℃の水に1分間浸漬し、浸漬前後の画像濃度の変化をマクベス濃度計で測定し、下記の式にて耐水退色率を求めた。

処理前の画像濃度

$$\text{耐水退色率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{処理後の画像濃度}}{\text{処理前の画像濃度}}\right) \times 100$$

処理後の画像濃度

(3) 画像の耐光性

印字した画像サンプルにカーボンアーク式フェードメータにて63℃で3時間光照射し、光照射前後の画像濃度\*

＊の変化をマクベス濃度計で測定し、下記の式にて耐光退色率を求めた。

処理前の画像濃度

$$\text{耐光退色率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{処理後の画像濃度}}{\text{処理前の画像濃度}}\right) \times 100$$

処理後の画像濃度

(4) 画像の乾燥性

印字後の画像に一定条件で濾紙を押しつけインクが濾紙に転写しなくなるまでの時間を測定した。いずれの紙でも10秒以内で乾燥した場合に良好(○)、×は不良と判定した。

(5) 保存安定性

各インクをポリエチレン容器に入れ、-20℃、5℃、20℃、70℃の各条件下で3カ月保存し、保存後の表

面張力、粘度及び沈殿物析出の有無を調べた。どの条件で保存しても物性の変化のないものをも良好(○)、

(×)は不良と判定した。

(6) 印字休止時の信頼性

図2のヘッドを有するプリンタ動作中に、キャップ、クリーニングが行なわれない状態でどれだけ印字休止しても復帰できるかを調べ、どれだけ時間(秒)で噴射方向がずれるかあるいは吐出液滴の重量が変化するかで信頼

性を評価した。以上の評価結果を表5-(1)及び表5 \* 【0035】

-(2)に示す。 \* 【表5-(1)】

	画像の 鮮明性	画像の 耐水性 (%)	画像の 耐光性 (%)	画像の 乾燥性	保存安 定性	信頼性 (秒)
実施例1	○	20	2	○	○	600
実施例2	○	18	2	○	○	550
実施例3	○	20	2	○	○	600
実施例4	○	16	3	○	○	600
実施例5	○	16	3	○	○	550
実施例6	○	15	3	○	○	600
実施例7	○	15	2	○	○	550
実施例8	○	13	2	○	○	550
実施例9	○	13	3	○	○	500
実施例10	○	10	3	○	○	600
実施例11	○	12	3	○	○	550
実施例12	○	10	2	○	○	500
実施例13	○	10	3	○	○	500
実施例14	○	10	3	○	○	550
実施例15	○	12	2	○	○	550
実施例16	○	12	2	○	○	550
実施例17	○	10	2	○	○	550
実施例18	○	10	3	○	○	500

【0036】

※ ※ 【表5-(2)】

	画像の 鮮明性	画像の 耐水性 (%)	画像の 耐光性 (%)	画像の 乾燥性	保存安 定性	信頼性 (秒)
比較例1	○	45	12	○	○	550
比較例2	○	40	10	×	○	550
比較例3	×	45	12	○	○	500
比較例4	○	10	5	×	×	100以下
比較例5	○	8	3	○	×	100以下
比較例6	×	15	3	×	○	500
比較例7	○	55	12	○	○	500
比較例8	○	60	10	○	○	500
比較例9	○	15	5	○	×	200
比較例10	○	12	5	○	×	100以下

【0037】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、特定の染料を特定の範囲で混合させることにより、耐候性、特に耐水性に優れ、紙種による色調変化や染みの少ない、乾燥性にも優れた水性インクを提供することができる。請求項2の発明によれば、吐出安定性及び保存安定性のすぐれたインクジェット記録用インクを提供することができ

る。請求項3の発明によれば、特定した構造をもつ界面活性剤を添加することにより、インクの浸透性を高めることができ、それにより画質の劣化が抑えられ、普通紙一般に対し染みのない高画質を与え、より乾燥性の高い水性青色インクを提供することができる。請求項4の本発明によれば、特定の染料及び界面活性剤の対イオンを選択することにより、水に優れた溶解安定性を向上させ

ることができる。保存安定性、噴射安定性に優れた水性インクを提供することができる。

【0038】

【図面の簡単な説明】

【図1】300dpiのインク吐出ノズルを有するサーマル型インクジェットプリンタの断面図である。

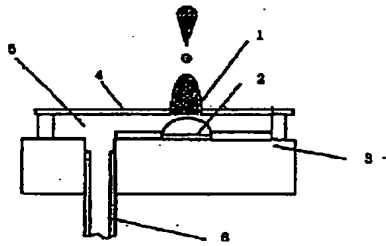
【図2】300dpiのインク吐出ノズルを有し、圧電\*

\*変換素子を採用した記録液ジェットプリンタである。

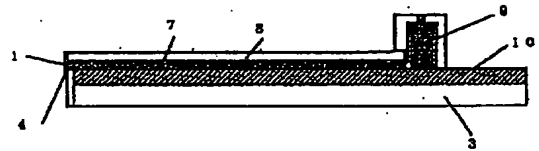
【符号の説明】

1・・・インク吐出ノズル、2・・・発熱素子、3・・・基板、4・・・ノズル板、5・・・インク液室、6・・・インク供給管、7・・・液室流路、8・・・流路板、9・・・共通液室、10・・・積層PZT（積層圧変換素子）

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 金子 哲也  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-138511

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

C09D 11/02

(21)Application number : 05-312555

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1993

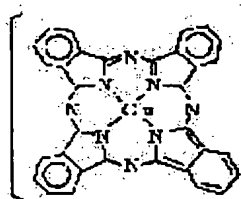
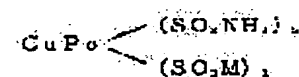
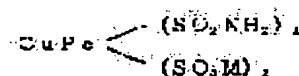
(72)Inventor : KONISHI AKIKO  
NAGAI KIYOFUMI  
MIYOSHI YASUO  
KANEKO TETSUYA

## (54) INK FOR INK-JET RECORDING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the blue ink which is excellent in water resistance, light resistance, color tone, delivery stability, storage stability, and quick-drying property and gives high-quality prints with no ink running by incorporating a specific water-soluble dye, a wetting agent, and a surfactant.

CONSTITUTION: This ink contains a water-soluble dye, one or more wetting agents (e.g. diethylene glycol), and one or more surfactants [e.g.,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3\text{CH}_2\text{COONa}$ ]. The dye comprises two or more compounds which are selected from ones represented by formulae I, II, and III (wherein  $\text{CuPc}$  is the copper phthalocyanine ring represented by formula IV and M is a counter ion selected from an alkali metal, quaternary ammonium, quaternary phosphonium, and an alkanolamine) and in which the ratio of the number of sulfonamide groups to the number of sulfo groups is 1:1 to 5:1.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]